






Process for preparing polyolefins

Patent number: EP0185918
Publication date: 1986-07-02
Inventor: KAMINSKY WALTER PROF DR; KULPER KLAUS;
BUSCHERMOHLE MARIA; LUKER HARTMUT
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** C08F4/62; C08F10/00
- **european:** C07F17/00; C08F10/00; C08F110/06
Application number: EP19850114612 19851118
Priority number(s): DE19843443087 19841127

Also published as:

 US4769510 (A1)
 JP7304812 (A)
 JP61130314 (A)
 ES8605542 (A)
 EP0185918 (A3)

more >>

Cited documents:

 EP0129368
 EP0128045

Abstract not available for EP0185918

Abstract of corresponding document: **US4769510**

In the polymerization of propylene and other higher 1-olefins, polymers which have a high degree of isotacticity and a narrow distribution of molecular weight are obtained in the presence of a catalyst system composed of a zirconium compound which is stereo-rigid and chiral and a linear or cyclic aluminosilane. In addition, the catalyst system is exceptionally active.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85114612.6

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 F 4/62**
C 08 F 10/00

⑲ Anmeldetag: 18.11.85

③① Priorität: 27.11.84 DE 3443087

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.07.86 Patentblatt 86/27

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Kaminsky, Walter, Prof. Dr.**
Buschweg 52
D-2080 Pinneberg(DE)

⑦② Erfinder: **Kölper, Klaus**
Schützenstrasse 26
D-2000 Hamburg 50(DE)

⑦② Erfinder: **Buschermöhle, Maria**
Julius-Brecht-Strasse 3
D-2000 Hamburg 52(DE)

⑦② Erfinder: **Lüker, Hartmut**
Hinter den Tannen 18
D-2000 Hamburg 65(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen.

⑤⑦ Bei der Polymerisation von Propylen und anderen höheren 1-Olefinen erhält man in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus einer Zirkonverbindung, welche stereorigid und chiral ist, und einen linearen oder cyclischen Aluminoxan Polymerisate, die einen hohen Isotaktizitätsgrad aufweisen und eine enge Molekulargewichtsverteilung besitzen. Das Katalysatorsystem ist außerdem außerordentlich aktiv.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Propylen und höheren 1-Olefinen sowie zur Copolymerisation von Propylen mit Ethylen oder höheren 1-Olefinen unter Verwendung neuer Ziegler-Katalysatorsysteme. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Propylen-Homo- und Copolymerisaten, wobei die Polymerisation durchgeführt wird in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches aus einer stereorigiden, chiralen Zirkonverbindung und einer Sauerstoff enthaltenden Aluminiumalkylverbindung besteht.

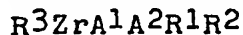
Für die Herstellung von Polypropylen mit hoher Isotaktizität werden in jüngerer Zeit insbesondere sogenannte Trägerkatalysatorsysteme eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Mischkatalysatoren, deren Übergangsmetallkomponente beispielsweise durch Inberührungbringen von einem Magnesiumhalogenid, einem Elektronendonator und einer Titanverbindung hergestellt wird und bei dem Aluminiumalkyle als Aktivator eingesetzt werden. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-OS 22 30 672 und in der EP-PS 7061 beschrieben. Diese Katalysatorsysteme besitzen eine hohe Aktivität, und man erhält mit ihnen Polypropylen, das charakterisiert ist durch eine hohe Isotaktizität und eine breite Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 7 bis 11.

Bekannt sind auch lösliche Ziegler-Katalysatoren. So sind beispielsweise in der DE-OS 30 07 725 und 31 27 133 Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben, die unter Verwendung von bis-(Cyclopentadienyl)-Zirkonium-Alkyl- bzw. -Halogen-Verbindungen in Kombination mit oligomeren

Aluminoxanen durchgeführt werden. Diese löslichen Katalysatorsysteme zeigen bei der Polymerisation von Ethylen und Propylen zwar eine sehr hohe Aktivität, im Falle der Propylen-Polymerisation erhält man jedoch ein Produkt mit
5 sehr geringer Stereospezifität, d.h. man erhält ganz überwiegend ataktisches Polypropylen.

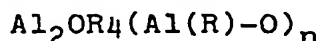
Es wurde nun gefunden, daß man bei der Polymerisation von Propylen und anderen höheren 1-Olefinen in Gegenwart eines
10 Katalysatorsystems aus

a) einer Zirkonverbindung, die stereorigid und chiral ist und der allgemeinen Formel

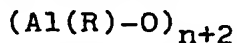


15 entspricht, und

b) einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs der allgemeinen Formeln

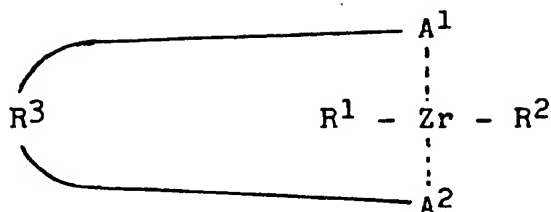


20 für ein lineares Aluminoxan und



für cyclisches Aluminoxan, mit $n = 4$ bis 20 und R Methyl oder Ethyl,

25 besteht, Polymerisate erhält, die einen hohen Isotaktizitätsgrad aufweisen und eine enge Molekulargewichtsverteilung besitzen. Die Katalysatorsysteme sind außerdem außerordentlich aktiv. Bei der stereorigiden, chiralen Zirkonverbindung des beim erfindungsgemäßen Verfahren
30 einzusetzenden Katalysatorsystems handelt es sich um π -gebundene, unsymmetrische, ein- oder mehrkernige Verbindungen, die lineare oder cyclische Kohlenwasserstoffketten als Brücken enthalten und folgender allgemeiner Strukturformel entsprechen:



Darin bedeuten

A¹ und A² einen ein- oder mehrkernigen, unsymmetrischen Kohlenwasserstoffrest, wobei A¹ und A² unterschiedlich, bevorzugt aber gleich sein können, vorzugsweise eine Indenyl- oder auch eine substituierte Cyclopentadienylgruppe, insbesondere 4,5,6,7-Tetrahydro-1-indenyl, R³ einen linearen C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffrest oder einen cyclischen C₃- bis C₆-Kohlenwasserstoffrest und

R¹ und R² Halogen, bevorzugt Cl oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest, wobei R¹ und R² gleich oder unterschiedlich sein können.

Besonders bevorzugt ist das Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkonumdichlorid.

Die optisch aktiven Zirkonverbindungen werden als Racemat eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine D- oder L-Form.

Als aluminiumorganische Katalysatorkomponente werden Aluminoxane verwendet der allgemeinen Formeln
 $\text{Al}_2\text{OR}_4(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_n$ für lineares Aluminoxan und
 $(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_{n+2}$ für cyclisches Aluminoxan,

in denen n eine ganze Zahl von 4 bis 20 und R ein Methyl oder Ethylrest, vorzugsweise ein Methylrest, ist. Die Herstellung derartiger Verbindungen ist bekannt. Es ist wichtig, daß die Aluminoxane einen Polymerisationsgrad von wenigstens 6 besitzen, vorzugsweise liegt er über 10.

Als Monomere werden bei der Herstellung von Homopoly-
merisaten Olefine der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$ mit R gleich C_1 - bis
 C_{10} -Alkyl eingesetzt. Bevorzugt ist die Verwendung von
Propylen. Bei der Herstellung von Copolymerisaten werden die
5 genannten Olefine im Gemisch oder in Mischung mit Ethylen
eingesetzt. Das Verhältnis der Monomeren zueinander ist bei
der Herstellung der Copolymerisate in weiten Bereichen
variierbar. Insbesondere ist es möglich, auch Ethylen in
erheblichen Mengen, beispielsweise auch von mehr als 50 %,
10 mit einzupolymerisieren. Durch Wahl der Comonomeren und des
jeweiligen Mischungsverhältnisses können die Eigenschaften
des Copolymerisats in weiten Bereichen variiert werden.

Die Polymerisation wird durchgeführt in Lösemitteln, in
den flüssigen Monomeren oder in der Gasphase.

Es ist vorteilhaft, wenn bei der Polymerisation in
Lösemitteln eine Aluminioxankonzentration von 10^{-4} bis
 10^{-1} Mol pro Liter sowie Aluminium und Zirkon im
atomaren Verhältnis von 10:1 bis 10^8 :1 angewendet werden.

20 Die Polymerisation wird durchgeführt bei einer Temperatur
im Bereich von -50 bis 200°C , vorzugsweise aber bei -20 bis
 120°C , besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen -20°C
und $+60^\circ\text{C}$.

25 Die mittlere Molmasse der gebildeten Polymeren läßt sich
durch Wasserstoffzugabe und/oder Variation der Tempera-
tur in an sich bekannter Weise steuern. Bei tiefen Tem-
peraturen werden höhere, bei höheren Temperaturen
30 niedrigere Molmassen erreicht.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Poly-
olefine zeichnen sich aus durch einen sehr hohen Grad an
Isotaktizität. Während bisher bekannte Polypropylene
(Methode zur Bestimmung des Isotaktizitätsindex, vgl.

F. Kloos, H.G. Leugering, JUPAC Macro Florence Reprints 2, 479 (1980)), einen löslichen Anteil von mindestens 2 bis 7 Gew.-% aufweisen, bestimmt nach Umkristallisation in Kohlenwasserstoffen, lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polypropylene herstellen, die - nach der gleichen Methode untersucht - einen löslichen Anteil von wesentlich weniger als 1 % aufweisen. 99 Gew.-% und mehr des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polypropylens sind somit kristallin.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolefine zeichnen sich ferner durch eine überaus enge Molekulargewichtsverteilung aus. Während nach bekannten Verfahren hergestellte Polypropylene üblicherweise eine Molekulargewichtsverteilung im Bereich von $M_w/M_n = 7$ bis 11 aufweisen, besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polypropylene eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n bis hinunter zu ca. 2. Dadurch resultiert ein Eigenschaftsbild der Polymerisate, das sie für das Spritzgießen, insbesondere zur Herstellung von Präzisionsteilen usw. besonders geeignet macht.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatorsysteme sind darüberhinaus besonders aktiv. Die Aktivität dieser Katalysatorsysteme übertrifft beispielsweise noch jener Katalysatoren, bei denen Cyclopentadienylzirkoniumverbindungen und Aluminoxan eingesetzt werden und mittels derer ataktisches Polypropylen erhalten wird.

Beispiel 1

a) Herstellung von Methylaluminoxan

44,3 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 H_2O$ (0,056 Mol, entsprechend 1 Mol H_2O) wurden in 250 ml Toluol suspendiert, mit 50 ml Trimethylaluminium (0,52 Mol) versetzt und bei 20°C zur

Reaktion gebracht. Nach 30 Stunden Reaktionszeit sind ca. 0,9 Mol Methan entwickelt worden. Anschließend wurde die Lösung von festem Aluminiumsulfat abfiltriert. Durch Abziehen des Toluols wurden 19,7 g Methylaluminoxan erhalten. Die Ausbeute betrug 63 % d.Th. Das kryoskopisch in Benzol bestimmte mittlere Molekulargewicht lag bei 1 170.

Der mittlere Oligomerisationsgrad betrug ca. 16.

b) Herstellung von Ethylen-bis-(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

Die Herstellung erfolgte in der gleichen Weise wie im Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) Seite 245/246 für Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titan-dichlorid beschrieben.

c) Polymerisation

Ein ausgeheizter, mehrfach mit Argon gespülter 1-Liter-Glasautoklav wurde unter Thermostatisierung auf +20°C mit 330 ml absolutem Toluol, 360 mg Methylalumoxan mit einem mittleren Oligomerisationsgrad von 16 sowie $3,3 \times 10^{-6}$ Mol racemischem Ethylen-bis-(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid gefüllt. In diese Lösung wurden schnell 70 ml Propylen einkondensiert, wobei sich nach wenigen Minuten der Ansatz trübte. Dabei fiel der Druck von 3,1 bar nach 2 Stunden Polymerisationszeit auf 1,5 bar ab. Die Polymerisation wurde dann durch Abblasen des überschüssigen Monomeren unter Zugabe von Ethanol beendet. Katalysatorreste wurden durch Rühren mit HCl-Lösung entfernt und das Polymere anschließend abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute an weißem, pulverigem, isotaktischem Polypropylen betrug 31,3 g, die Aktivität lag somit bei 4.750 kg PP/Mol

Zr.h. bei einem M_n von 41.000.

Der Gehalt an ataktischem Polypropylen (APP) betrug 1.0 % (löslicher Anteil in einer hochsiedenden Benzinfraktion bei 130°C). Die GPC-Messung in 1,2,4-Trichlorbenzol/135°C ergab einen M_w/M_n -Wert von 1,9.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch bei einer Temperatur von 15°C polymerisiert. Nach 170 Minuten Polymerisationszeit wurden 26,7 g isotaktisches Polypropylen erhalten. Die Aktivität betrug 2880 kg PP/Mol Zr.h bei einem M_n von 54.000. Die APP-Bestimmung ergab einen Anteil von 0,7 %. Der M_w/M_n -Wert lag bei 2,0.

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet. Die Polymerisationstemperatur betrug 0°C, die Polymerisationszeit lag bei 255 Minuten. Nach dieser Zeit wurden 12,5 g isotaktisches Polypropylen erhalten. Die Aktivität betrug 880 kg PP/Mol Zr.h bei einem M_n von 134.000. Der M_w/M_n -Wert lag bei 2,6. Die APP-Bestimmung ergab 0,2 %.

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde bei einer Temperatur von -10°C polymerisiert. Nach 270 Minuten Polymerisationszeit wurden 4,5 g isotaktisches Polypropylen erhalten. Die Aktivität betrug 300 kg PP/Mol Zr.h, das M_n lag bei 280.000. Die GPC-Messung ergab ein M_w von 305 000 und ein M_n von 116 000, entsprechend einem M_w/M_n -Wert von 2,6. Die APP-Bestimmung erbrachte einen löslichen Anteil von 0,25 %.

Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde bei 40°C polymerisiert. Nach 150 Minuten wurden 34,8 g Polymerisat erhalten, wovon ein niedermolekularer Wachsanteil von 7,5 g in Toluol löslich war. Die Aktivität betrug 4150 kg/Mol Zr.h bei einem M_n von 12000. Die GPC-Messung ergab einen M_w/M_n -Wert von 1,6 des in Toluol unlöslichen Anteils.

Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde anstelle von Propylen 70 ml 1-Buten einkondensiert und bei -10°C polymerisiert. Nach 330 Minuten wurde die Polymerisation abgebrochen, das Produkt mit HCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Das entstandene Polybuten löste sich bei Temperaturen oberhalb von 30°C in Toluol. Die Ausbeute betrug 9,1 g, woraus sich eine Aktivität von 500 kg PB/Mol Zr.h ergibt.

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet mit der Abänderung, daß nur 210 mg Methylaluminoxan und 10^{-6} Mol Zirkonverbindung eingesetzt wurden. Anschließend wurden 70 ml Propylen einkondensiert und Ethylen bis zu einem Überdruck von 0,3 bar aufgepreßt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten bei 25°C. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 5. Es wurden 32,2 g eines Copolymerisates aus Ethylen und Propyleneinheiten erhalten, wobei die Propylensequenzen isotaktisch verknüpft sind.

Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 7 gearbeitet mit der Abände-

5 rung, daß die Zirkon-Menge $8,3 \cdot 10^{-7}$ Mol betrug und daß
15 ml Propylen einkondensiert und Ethylen bis zu einem
Überdruck von 5,5 bar aufgepreßt wurden. Die Polymeri-
sationszeit betrug 10 Minuten bei 30°C. Die Aufarbeitung
erfolgte wie in Beispiel 5. Es wurden 9,4 g eines Copoly-
merisates aus Ethylen- und Propyleneinheiten erhalten.

Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel A

10 In einem 1000 ml Laborautoklaven wurden 750 ml trockenes
Benzin (Siedebereich 100-120°C) vorgelegt. Das Lösungs-
mittel wurde mit einem 10 Angström Molekularsieb getrock-
net und anschließend mit trockenem Argon gespült. Das Lö-
sungsmittel wurde unter 6 bar trockenem Stickstoff auf
15 die Prozeßtemperatur erwärmt. Dabei wurde der Stickstoff
dreimal ausgetauscht.

20 Im Inertgasgegenstrom wurden 500 mg Methylaluminoxan (MAO)
hinzugegeben, so daß eine Aktivatorkonzentration von $1,1 \cdot 10^{-2}$
mol/l vorlag. Anschließend wurde die Lösung der Ti- bzw.
Zr-Verbindung zugegeben. Im Reaktor lag dann eine
Katalysatorkonzentration laut Tabelle 2 vor. Unter Rühren
(750 l/min) wurden 8 bar Ethylen innerhalb von 5 Minuten
aufgedrückt. Nach 2 Stunden Polymerisationszeit wurden
25 die angegebenen Mengen Polyethylen erhalten. Die
Ergebnisse sind in der Übersichtstabelle 2 zusammenge-
stellt.

Übersichtstabelle 1

Nr.	Beispiel Poly- meres	Polymerisation		Ausbeute g	Aktivität kg/Mol Zr.h.	APP- bestimmung		GPC	
		Temp. °C	Zeit Min.			% krist.	% lösl.		
									M_w/M_n
1	PP	20	120	31,3	4750	99,0	1,0	1,9	41000
2	PP	15	170	26,7	2880	99,3	0,7	2,0	54000
3	PP	0	255	12,5	880	99,8	0,2	2,4	134000
4	PP	-10	270	4,5	300	99,75	0,25	2,6	280000
5	PP	40	150	27,3	4150			1,6	12000
6	PB	-10	330	9,1	500				
7	PP/PE	25	60	32,2	32300				
8	PP/PE	30	10	9,4	67900				
									...
									...

0185918

Übersichtstabelle 2

(Vergleich) Beispiel	Versuch Nr.	Kat.	Einsatzkonz. [Mol/l]	MAO-Konz. [Mol/l]	Polym. Temp. [°C]	Auswaage [g]	KZA [gPE/mMol·h·bar]
A	1	1	2,6-6	1,1-2	50	4,8	116
	2	1	7,8-6	1,1-2	50	10,3	83
	3	1	2,6-6	1,1-2	60	2,0	48
	4	1	2,6-6	1,1-2	70	1,4	35
	5	1	1,6-7	1,1-2	85	0,3	133
	6	1	7,3-7	1,1-2	85	0,7	58
	7	1	4,0-6	1,1-2	85	1,7	27
9	8	2	1,4-7	1,1-2	50	2,2	980
	9	2	1,4-7	1,1-2	60	6,7	2990
	10	2	1,4-7	1,1-2	70	18,9	8438
	11	2	1,4-7	1,1-2	80	44,6	19900
	12	2	1,5-7	1,1-2	85	83,5	34790

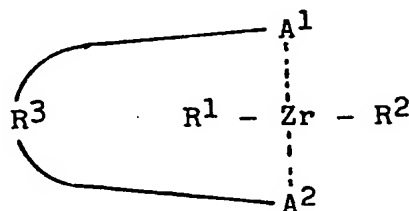
1 = Ethylen-bis-indenyl-titandichlorid
2 = Ethylen-bis-indenyl-zirkondichlorid
MAO = Methylaluminoxan

0185918

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$ mit $\text{R} = \text{Alkyl } \text{C}_1-\text{C}_{10}$, allein oder in Mischung, gegebenenfalls in Mischung mit Ethylen, in Lösungsmitteln, flüssigen Monomeren oder in der Gasphase bei einer Temperatur von -50 bis 200°C mittels einer löslichen Übergangsmetallverbindung und Aluminoxanen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt wird, welches besteht aus

a) einer stereorigiden chiralen Zirkonverbindung der allgemeinen Formel

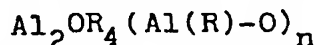


worin $\text{R}^3 =$ ein linearer C_1- bis C_4 -Kohlenwasserstoffrest oder ein cyclischer C_3- bis C_6 -Kohlenwasserstoffrest ist,

A^1 und A^2 ein ein- oder mehrkerniger, unsymmetrischer Kohlenwasserstoffrest sind, wobei A^1 und A^2 unterschiedlich oder gleich sein können,

R^1 und R^2 Halogen oder C_1- bis C_6 -Alkylreste sind, wobei R^1 und R^2 gleich oder unterschiedlich sein können.

b) einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxantyps der allgemeinen Formeln



für ein lineares Aluminoxan und

$(Al(R)-O)_{n+2}$
für cyclisches Aluminoxan,
in denen n eine Zahl von 4 bis 20, und R ein Methyl-
oder Ethylrest, ist.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die unsymmetrischen Kohlenwasserstoffreste A^1 , A^2
Indenyl- oder substituierte Cyclopentadienyl-Reste
sind.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators, be-
stehend aus Ethylen-bis-(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-
zirkoniumdichlorid und Methylaluminoxan, durchgeführt
wird.